

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】 特開平 10-114880

(43) 【公開日】 平成 10 年 (1998) 5 月 6 日

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用液

(51) 【国際特許分類第 6 版】

C09D 11/02

B41J 2/01

C09B 33/08

62/09

C09D 11/10

171/02

【FI】

C09D 11/02

C09B 33/08

62/09 B

C09D 11/10

171/02

B41J 3/04 101 Y

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 6

【出願形態】 OL

【全頁数】 10

(21) 【出願番号】 特願平 8-269875

(22) 【出願日】 平成 8 年 (1996) 10 月 11 日

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication Hei 10-114880

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1998 (1998) May 6 day

(54) [Title of Invention] LIQUID FOR INKJET RECORDING

(51) [International Patent Classification 6th Edition]

C09D 11/02

B41J 2/01

C09B 33/08

62/09

C09D 11/10

171/02

[FI]

C09D 11/02

C09B 33/08

62/09 B

C09D 11/10

171/02

B41J 3/04 101 Y

[Request for Examination] Examination not requested

[Number of Claims] 6

[Form of Application] OL

[Number of Pages in Document] 10

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 8-269875

(22) [Application Date] 1996 (1996) October 11 day

(71) 【出願人】

【識別番号】 000006079

【氏名又は名称】 ミノルタ株式会社

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区安土町二丁目 3 番
13 号 大阪国際ビル

(72) 【発明者】

【氏名】 上田 隆正 |

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区安土町二丁目 3 番
13 号大阪国際ビル ミノルタ株式会社内 |

(72) 【発明者】

【氏名】 山元 智子 |

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区安土町二丁目 3 番
13 号大阪国際ビル ミノルタ株式会社内 |

(72) 【発明者】

【氏名】 保富 英雄 |

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区安土町二丁目 3 番
13 号大阪国際ビル ミノルタ株式会社内 |

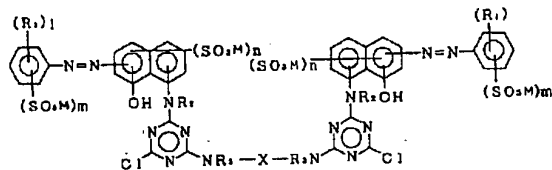
(74) 【代理人】

【弁理士】

(57) 【要約】

【課題】 耐水性および耐光性に優れ、且つ温度変化に
対しインク特性の安定性に優れたインクジェット記録用
インクを提供する。 |【解決手段】 水溶性染料、水溶性有機溶剤及び水を含
み、一般式 (A) :

【化 1】



(71) [Applicant]

[Applicant Code] 000006079

[Name] MINOLTA CO. LTD. (DB 69-055-5156)

[Address] Osaka Prefecture Osaka City Chuo-ku Azuchi-cho 2-3
-13 Osaka international building

(72) [Inventor]

[Name] Ueda Takamasa

[Address] Inside of Osaka Prefecture Osaka City Chuo-ku Azuchi-
cho 2-3-13 Osaka international building Minolta Co. Ltd.
(DB 69-055-5156)

(72) [Inventor]

[Name] Yamamoto Tomoko

[Address] Inside of Osaka Prefecture Osaka City Chuo-ku Azuchi-
cho 2-3-13 Osaka international building Minolta Co. Ltd.
(DB 69-055-5156)

(72) [Inventor]

[Name] Yasutomi Hideo

[Address] Inside of Osaka Prefecture Osaka City Chuo-ku Azuchi-
cho 2-3-13 Osaka international building Minolta Co. Ltd.
(DB 69-055-5156)

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

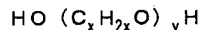
(57) [Abstract]

[Problem] It is superior in water resistance, and light resistance
it offers inkjet recording ink which is superior in stability of ink
characteristic vis-a-vis and the temperature change.[Means of Solution] Including water soluble dye, water soluble
organic solvent and water, General Formula (A):

[Chemical Formula 1]

【式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は炭素数1～5のアルキル基、 p は2または3の整数、 q および r は1以上の整数を表す】で示されるアセチレングリコールのアルキレンオキシサイド付加物0.01～5重量%とを含有することを特徴とするインクジェット記録用インク。

【請求項2】 水溶性有機溶剤が、水酸基数3の多価アルコール類、式：



（式中、 x および y は $2 \leq x$ かつ $2 \leq x \times y \leq 6$ である整数である）で示される（モノ、ジ、トリ）アルキレングリコール類、上記（モノ、ジ、トリ）アルキレングリコールの低級アルキルエーテル類およびこれらの混合物からなる群から選択される化合物を含む、請求項1記載のインクジェット記録用インク。

【請求項3】 水溶性有機溶剤が、分子量150～600のポリアルキレングリコールをインク全重量に対して2～8重量%を含む、請求項1または2記載のインクジェット記録用インク。

【請求項4】 上記多価アルコール、（モノ、ジ、トリ）アルキレングリコール、（モノ、ジ、トリ）アルキレングリコール低級アルキルエーテルおよびポリアルキレングリコールの総含有量がインク全重量に対して10～30重量%である請求項1、2または3のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

【請求項5】 更に炭素数1～5の脂肪族アルコールをインク全重量に対して0.1～15重量%含有する請求項1または4記載のインクジェット記録用インク。

【請求項6】 更にアルカノールアミンをインク全重量に対して0.01～5重量%含有する請求項1、4または5のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

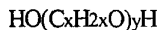
【発明の属する技術分野】 本発明はインクジェット記録方式に使用するインクジェット記録用インクに関する。

【0002】

【従来の技術】 一般にインクジェット記録方式に使用するインクとしては、主に各種の水溶性染料を水または水と各種有機溶剤からなる媒体に溶解させたものが知られ

(In Formula, as for R_1 , R_2 and R_3 and R_4 as for carbon number 1 to 5 alkyl group and p integer of 2 or 3, as for q and r integer of 1 or more is displayed) with the inkjet recording ink which designates that alkylene oxide adduct 0.01 to 5 weight% of acetylene glycol which is shown is contained as feature.

[Claim 2] Water soluble organic solvent, polyhydric alcohols of hydroxy group value 3, formula:



Inkjet recording ink which (mono, di and tri) alkylene glycols which is shown with (In Formula, x and y is integer which is a 2 x and a 2 $x \times y \leq 6$), includes the compound which is selected from lower alkyl ethers of above-mentioned (mono, di and tri) alkylene glycol and group which consists of these blend, states in Claim 1.

[Claim 3] Inkjet recording ink to which water soluble organic solvent, includes 2 to 8 weight% polyalkylene glycol of the molecular weight 150 to 600 vis-a-vis ink total weight, states in Claim 1 or 2.

[Claim 4] Above-mentioned polyhydric alcohol, (mono, di and tri) alkylene glycol, (mono, di and tri) alkylene glycol lower alkyl ether and total content of the polyalkylene glycol inkjet recording ink which is stated in any of Claim 1 and the 2 or 3 which are a 10 to 30 weight% vis-a-vis ink total weight.

[Claim 5] Furthermore carbon number 1 to 5 aliphatic alcohol vis-a-vis ink total weight 0.1 to 15 weight% inkjet recording ink which is stated in Claim 1 or 4 which is contained.

[Claim 6] Furthermore alkanolamine vis-a-vis ink total weight 0.01 to 5 weight% inkjet recording ink which is stated in any of Claim 1 and 4 or 5 which are contained.

【Description of the Invention】

【0001】

【Technological Field of Invention】 This invention regards inkjet recording ink which is used for ink jet recording.

【0002】

【Prior Art】 Mainly those which are melted in medium which consists of water or water and various organic solvent have been known various water soluble dye as the ink which is used for ink

ており、またカラー画像再現のためにイエロー、シアン、マゼンタおよびブラックの各色のインクが実用化されている。このようなカラー画像再現に使用されるインクには、色再現性に優れていること、得られた画像が耐水性や耐光性に優れていることが要求される。

【0003】しかし、従来の水溶性マゼンタ染料を用いたマゼンタインクにおいては、マゼンタ色再現性に優れているものでは耐水性や耐光性が不十分であったり、耐水性や耐光性に優れたものでは色再現性が劣っていたりして十分に満足できるものではなかった。更に、このようなマゼンタインクには温度変化に対してインクの表面張力や粘度が安定していることが要求される。特にドット径制御により階調再現を行うインクジェット記録装置においては、温度変化によりインク特性が変化すると階調印字がばらつくため、よりすぐれた温度変化に対する安定性が要求される。

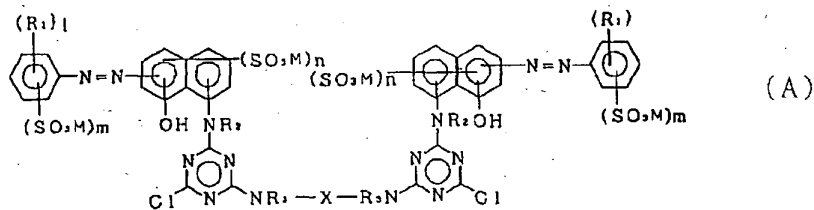
【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は印字物の耐水性および耐光性と色再現性が共に優れた、且つ温度の変化に対してもインク特性が安定に保持されるインクジェット記録用インクを提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくとも水溶性染料、水溶性有機溶剤および水を含むインクジェット記録用インクにおいて、一般式 (A) :

【化3】



【式中、 R_1 、 R_2 および R_3 は水素原子またはアルキル基を示し、 X は置換または非置換のフェニレン基、置換または非置換のジフェニレン基、置換または非置換のナフチレン基を表すか、または $-NR_3-X-R_3-N-$ が1,4-ピペラジニレン基を表し、 M はアルカリ金属、四級アンモニウムまたは水素原子を表し、 n は1~5の整数、 m は1~5の整数を表し、 l は5~ m を表す。また (R_1)

jet recording generally, in addition ink of each color of yellow, cyan, magenta and black is utilized because of color image reproduction. In ink which is used for this kind of color image reproduction, it is superior in the color reproducibility, it is required that image which is acquired is superior in water resistance and light resistance.

[0003] But, with those which are superior in magenta reproducibility regarding magenta ink which uses conventional water solubility magenta dye, water resistance and light resistance are insufficient, in those which are superior in water resistance and light resistance color reproducibility being inferior, doing to reach, it was not something which it can be satisfied with fully. Furthermore, vis-a-vis temperature change surface tension of ink and viscosity stabilizing are required to this kind of magenta ink. Especially, regarding inkjet recording equipment which does gradation reproduction with dot diameter control, when ink characteristic changes with temperature change because gradated printing disperses, stability for temperature change which is superior is required.

[0004]

[Problems to be Solved by the Invention] As for objective of this invention water resistance and light resistance and color reproducibility of the printed character were superior together, it is to offer inkjet recording ink where the ink characteristic is kept in stability vis-a-vis change of and the temperature.

[0005]

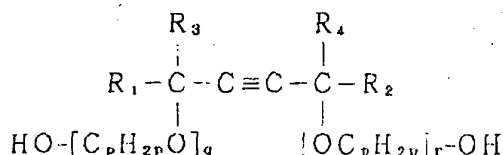
[Means to Solve the Problems] As for this invention, in inkjet recording ink which at least includes water soluble dye, the water soluble organic solvent and water, General Formula (A):

[Chemical Formula 3]

(In Formula, R_1 and R_2 and R_3 show hydrogen atom or alkyl group, X the phenylene group of substituted or unsubstituted, diphenylene group of substituted or unsubstituted, displays naphthylene group of the substituted or unsubstituted, or or $-NR_3-X-R_3-N-$ displays 1,4-piperazine connected basis, the M displays alkali metal, quaternary ammonium or hydrogen atom, as for n the integer of 1 to 5, as for m displays

が同一アリアル基に2個以上あるときは異なった基または原子（例えば水素とメチル）を表してよい]で示される水溶性染料0.1～5重量%と、一般式（B）：

【化4】



【式中、R₁、R₂、R₃およびR₄は炭素数1～5のアルキル基、pは2または3の整数、qおよびrは1以上の整数を表す】で示されるアセチレングリコールのアルキレンオキサイド付加物0.01～5重量%とを含有することを特徴とするインクジェット記録用インクに関する。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明のインクに用いる色材（水溶性染料）としては、一般式（A）で示される反応性染料を用いる。この染料をマゼンタ染料として使用することにより、優れた耐光性および耐水性を得ることができる。この染料はインク中に0.1～5重量%、好ましくは1～4重量%の範囲で含有される。この染料の含有量が0.1重量%より少ないとインクの着色が不十分になり、5重量%より多くなると環境変化等の要因によりインク中の染料が析出しやすくなってインクの安定性が低下する。なお、色調を調節するために必要であれば、その他の水溶性染料（例えば酸性染料、直接染料、塩基性染料、反応性染料、食用染料等）も、本発明の一般式（A）で表される水溶性染料に対して50重量%以下の範囲で用いてもよい。

【0007】本発明に好適な一般式（A）のマゼンタ染料としてはつぎのものを例示することができる：

【0008】

integer of the 1 to 5, l displays 5 - m. In addition when (R₁) is a 2 or more in same aryl group, it is possible to display basic or atom (for example hydrogen methyl) which differs with are shown the water soluble dye 0.1 to 5 wt% and General Formula (B): which

[Chemical Formula 4]

(B)

(In Formula, as for R₁, R₂ and R₃ and R₄ as for carbon number 1 to 5 alkyl group and p integer of 2 or 3, as for q and r integer of 1 or more is displayed) with it regards inkjet recording ink which designates that alkylene oxide adduct 0.01 to 5 weight% of acetylene glycol which is shown is contained as feature.

[0006]

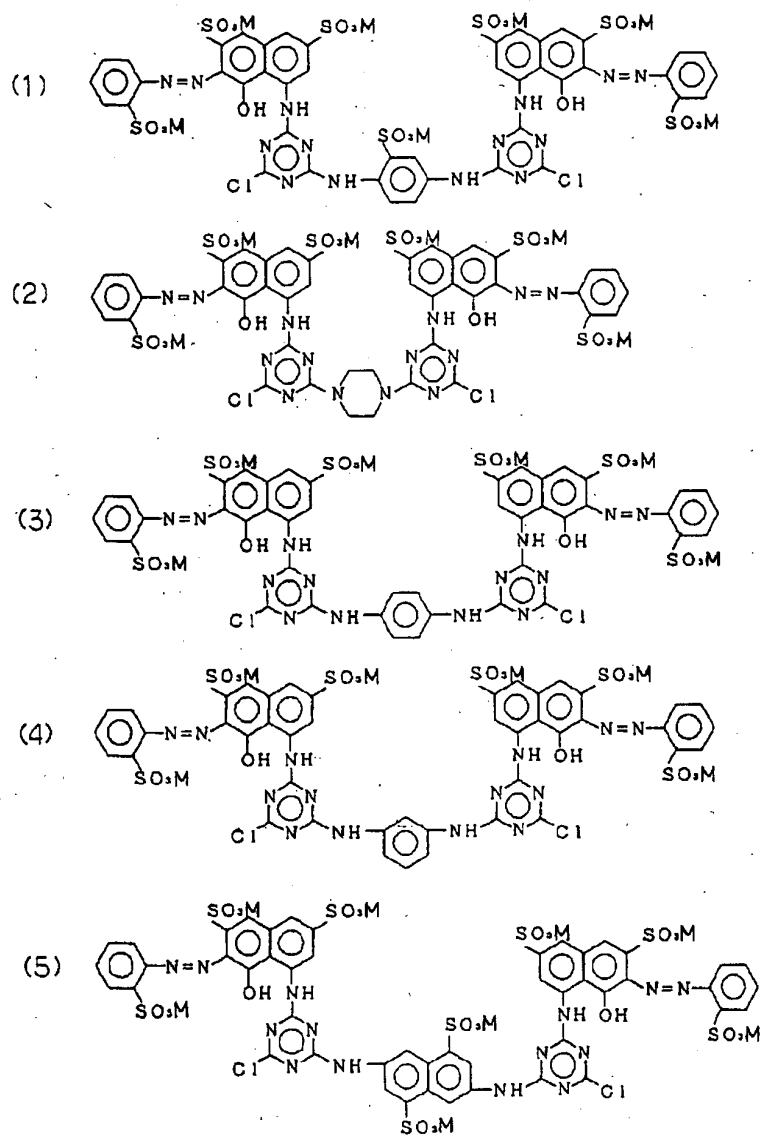
[Embodiment of Invention] Reactive dye which is shown with General Formula (A) as pigment (water soluble dye) which is used for the ink of this invention, is used. light resistance and water resistance which are superior this dye as magenta dye by using, can be acquired. This dye in ink is contained in range of 0.1 to 5 weight% and the preferably 1 to 4 wt%. When content of this dye is less than 0.1 weight%, coloration of the ink becomes insufficient, when it becomes more than 5 weight%, the dye in ink becoming easy to precipitate depending upon the environmental change or other factor, stability of ink decreases. Furthermore, if it is necessary in order to adjust the color, it is possible to use also other water soluble dye (Such as for example acidic dye, direct dye, basic dye, reactive dye and food dye), in range of the 50 wt% or less vis-a-vis water soluble dye which is displayed with General Formula (A) of the this invention.

[0007] In this invention, it is possible to illustrate following one as magenta dye of preferred General Formula (A):

[0008]

【化5】

[Chemical Formula 5]

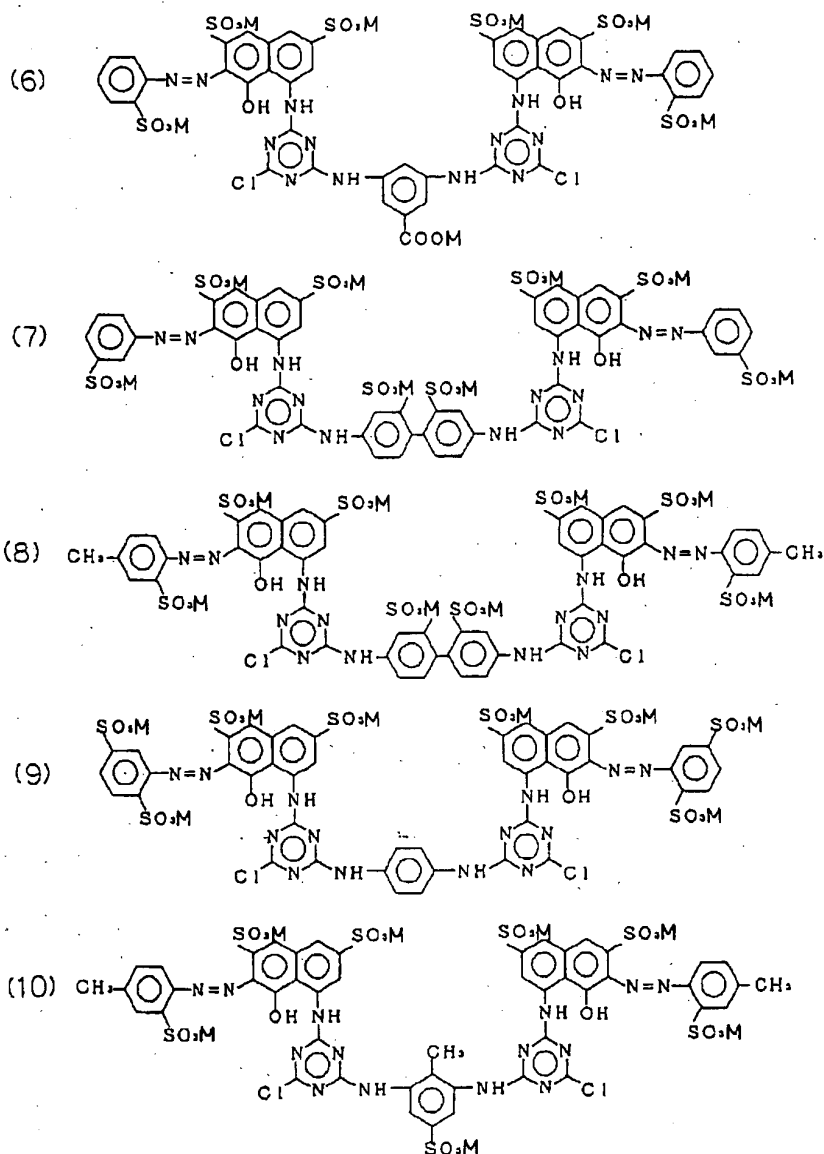


[0009]

[0009]

【化 6】

[Chemical Formula 6]



【0010】インクのにじみを抑制すると共にインクジェット記録装置のノズルからの吐出性を安定させるため、インクに界面活性剤を加えて、その表面張力を30～50 dyne/cm (液温25℃)の一定範囲になるように調整する必要がある。本発明ではこのような界面活性剤として一般式(B)で示されるアセチレングリコールのアルキレンオキサイド付加物を使用する。この界面活性剤を使用することにより、温度変化に対する上記染料を用いた水性インクの表面張力および粘度の安定性を向上させることができる。

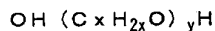
[0010] As blot of ink is controlled, because discharge behavior from the nozzle of inkjet recording equipment is stabilized, it is necessary in order to become the constant range of 30 to 50 dyne/cm (liquid temperature 25 °C), to adjust surface tension including surfactant, in the ink. With this invention alkylene oxide adduct of acetylene glycol which is shown with General Formula (B) as this kind of surfactant is used. surface tension of water-based ink which uses above-mentioned dye for the temperature change by using this surfactant, and stability of viscosity it can improve.

【0011】式(B)中、 R_1 および R_2 は同一の炭素原子数1~5の分岐を有してもよい低級アルキル基であり、好ましくは炭素原子数2~4の低級アルキル基、特に好ましくはイソブチル基である。 R_3 および R_4 は同一の炭素原子数1~5の低級アルキル基であり、好ましくはメチル基である。付加するアルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシドまたは両者のランダムまたはブロック共付加物が好ましい。特に好ましくはエチレンオキシドである。 q および r は同一であっても異なってもよく、 $q+r$ は2~60、好ましくは2~30、より好ましくは6~20である。

【0012】アセチレングリコールのアルキレンオキシド付加物としては、式(B)において $R_1=R_2$ =イソブチル、 $R_3=R_4$ =メチル、 $l=2$ である市販品、オルフィンE1004($q+r=3.5$) (日信化学工業社製)、オルフィンE1010($q+r=10$) (日信化学工業社製)およびサーフィノール485($q+r=30$) (いずれも米国AIR PRODUCTS社製)が知られており、いずれも本発明のインクへ好適に用いられる。

【0013】本発明のインクにはアセチレングリコールのアルキレンオキシド付加物を0.01~5重量%、好ましくは0.1~5重量%、より好ましくは0.1~2重量%の範囲で含有させる。0.01%より少ないと添加による安定性の増強という効果が不十分となり、5%より多いとインクの温度変化に対する安定性が低下するため好ましくない。

【0014】本発明のインクに用いる水溶性有機溶剤は、好ましくは、水酸基数3の多価アルコール類、式：



(式中、 x および y は $2 \leq x$ かつ $2 \leq x+y \leq 6$ である整数を示す)で示される(モノ、ジ、トリ)アルキレングリコール類、上記(モノ、ジ、トリ)アルキレングリコールの低級アルキルエーテルおよびこれらの混合物からなる群から選択される化合物を含む。

【0015】水酸基数3の多価アルコールとしてはグリセリン等が例示される。

【0016】(モノ、ジ、トリ)アルキレングリコールとしてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキセレングリコールなどのモノアルキレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコールなどのジアルキレングリコール、トリエチレングリコールなどのトリアルキレングリコールなどが例示される。

[0011] In Formula (B), R_1 and R_2 is lower alkyl group which is possible to possess the same number of carbon atoms 1 to 5 branch, lower alkyl group of preferably number of carbon atoms 2 to 4, is particularly preferably isobutyl group. R_3 and R_4 is same number of carbon atoms 1 to 5 lower alkyl group, is preferably methyl group. ethylene oxide, propylene oxide or both random or block coaddition product is desirable as alkylene oxidewhich it adds. It is a particularly preferably ethylene oxide. q and r may be being same, differing, $q+r$ is 2 to 60, the preferably 2 to 30 and more preferably 6 to 20.

[0012] As alkylene oxide adduct of acetylene glycol, commercial product, olefin E1004($q+r=3.5$) (Nisshin Chemical Industry Co. Ltd. (DB 69-086-4889) supplied), olefin E1010($q+r=10$) (Nisshin Chemical Industry Co. Ltd. (DB 69-086-4889) supplied) and the Surfynol 485($q+r=30$) (Which United States A IR PRODU CT S supplied) which are a $R_1=R_2$ =isobutyl, a $R_3=R_4$ =methyl and a $l=2$ in Formula (B) are known, in each case are used for ideal to ink of this invention.

[0013] In ink of this invention alkylene oxide adduct of acetylene glycol is contained in range of 0.01 to 5 weight%, preferably 0.1 to 5 weight% and more preferably 0.1 to 2 wt%. When it is less than 0.01 %, when effect, reinforcement of the stability with addition becomes insufficient, is more than 5 % because the stability for temperature change of ink decreases it is not desirable.

[0014] As for water soluble organic solvent which is used for ink of this invention, polyhydric alcohols of preferably and hydroxy group value 3, formula:



(mono, di and tri) alkylene glycols which is shown with (In Formula, x and y shows integer which is a 2 x and a 2 $x+y \leq 6$), compound which is selected from lower alkyl ether of above-mentioned (mono, di and tri) alkylene glycol and group which consists of these blend is included.

[0015] Glycerine etc is illustrated as polyhydric alcohol of hydroxy group value 3.

[0016] (Mono, di and tri) Ethyleneglycol, propylene glycol, butylene glycol, hexylene glycol or other mono alkylene glycol, diethylene glycol, dipropylene glycol or other di alkylene glycol and the triethylene glycol or other trialkylene glycol etc are illustrated as alkylene glycol.

【0017】(モノ、ジ、トリ) アルキレングリコールの低級アルキルエーテルとしてはエチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールブチルエーテル、トリエチレングリコールブチルエーテル等が例示される。

【0018】本発明のインクに用いる水溶性有機溶剤は、好ましくは分子量150～600のポリアルキレングリコールを含有する。ポリアルキレングリコールとしてはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールおよびエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体が好適に用いられる。特に、分子量150～600のポリエチレングリコールが好適に用いられる。ポリアルキレングリコールはインク全重量に対して2～8重量%とすることが好ましい。

【0019】上述の多価アルコール、(モノ、ジ、トリ) アルキレングリコール、(モノ、ジ、トリ) アルキレングリコールの低級アルキルエーテルおよびポリアルキレングリコールを添加することによって、インクの保湿性が向上し、さらには粘度および表面張力の安定化にも役に立つ。多価アルコール、(モノ、ジ、トリ) アルキレングリコール、(モノ、ジ、トリ) アルキレングリコールの低級アルキルエーテルおよびポリアルキレングリコールは、その合計量がインク全重量に対して10～30重量%、好ましくは13～25重量%となるように添加する。添加量が10重量%未満では上記効果を達成することができず、30重量%を越えて添加すればインクの粘性が高くなりすぎ、インク飛翔応答性や補給性が低下するとともに、定着速度も遅くなるため好ましくない。

【0020】本発明の水溶性染料の溶媒として、有機溶媒とともに水を使用する。水の含有量は、インク中60～90重量%、好ましくは70～90重量%の範囲である。

【0021】本発明のインクジェット記録用インクには、上記成分の他に、インクの特性を向上させるために、以下の種々の補助材料を添加してもよい。インクの乾燥性を高めてインクの定着性を向上させる場合には、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール等の炭素数1～5、好ましくは炭素数1～3の脂肪族アルコールを使用する。これらの脂肪族アルコールはインク中0.1～15重量%、好ましくは1～6重量%含有させることが好ましい。

【0022】また、インク中での結晶の析出の防止性を向上するために、インクに例えば、尿素、アミド、環式

[0017] (Mono, di and tri) Ethyleneglycol methyl ether, ethyleneglycol ethyl ether, diethylene glycol methyl ether, diethylene glycol ethyl ether, diethylene glycol butyl ether and triethylene glycol butyl ether etc are illustrated as lower alkyl ether of alkylene glycol.

[0018] Water soluble organic solvent which is used for ink of this invention contains polyalkylene glycol of preferably molecular weight 150 to 600. It can be used for ideal copolymer of polyethylene glycol, polypropylene glycol, polytetramethylene glycol and the ethylene oxide and propylene oxide as polyalkylene glycol. Especially, it can be used for ideal polyethylene glycol of molecular weight 150 to 600. As for polyalkylene glycol it is desirable to make 2 to 8 weight %, vis-a-vis the ink total weight.

[0019] Moisture retention of ink improves above-mentioned polyhydric alcohol, (mono, di and tri) alkylene glycol, with lower alkyl ether of (mono, di and tri) alkylene glycol and adding polyalkylene glycol, furthermore even in stabilization of viscosity and surface tension is useful. polyhydric alcohol and (mono, di and tri) alkylene glycol, in order total amount to become 10 to 30 weight% and the preferably 13 to 25 weight% vis-a-vis ink total weight; it adds lower alkyl ether and polyalkylene glycol of the (mono, di and tri) alkylene glycol. addition quantity under 10 weight% cannot achieve above-mentioned effect, as if it exceeds 30 weight% and adds viscosity of ink becomes too high, the ink flight responsiveness and replenishment characteristic decrease, because also the fixing speed becomes slow, it is not desirable.

[0020] As solvent of water soluble dye of this invention, with organic solvent water is used. content of water, 60 to 90 weight% in ink, is range of preferably 70 to 90 weight%.

[0021] To inkjet recording ink of this invention, characteristic of ink it is possible to other than above-mentioned component, to add various auxiliary material below in order to improve. Raising drying of ink, when fixing property of ink it improves, you use for example methyl alcohol, ethyl alcohol, n-propyl alcohol, isopropyl alcohol or other carbon number 1 to 5 and the preferably carbon number 1 to 3 aliphatic alcohol. These aliphatic alcohol 0.1 to 15 weight% in ink, preferably 1 to 6 weight% containing are desirable.

[0022] In addition, prevention property of precipitation of crystal in ink in order to improve, for example urea, amide,

アミド、アルカノールアミン等の両親媒性物質を添加することができる。特にトリエタノールアミン等のアルカノールアミンが好ましい。両親媒性物質はインク中に0.01~5重量%、好ましくは0.1~2重量%含有させればよい。

【0023】また温度の急変に対するインクの保存安定性を向上させたり、ドットばらつきを抑制させるために、NaOHとNaHCO₃またはNa₂B₄O₇の少なくとも1種との混合物を0.01~2重量%、好ましくは0.05~1重量%添加すればよい。混合物中のNaOHとNaHCO₃等との重量比は1:2~1:50、好ましくは1:5~1:30に調整することが好ましい。

【0024】またインクによるノズル吐出の目詰まり防止性や温度および湿度の環境変化に対するインクの保存安定性を向上させるためには、エチレンジアミンテトラ酢酸のアルカリ金属塩を含有させればよい。エチレンジアミンテトラ酢酸のアルカリ金属塩としては、例えば、エチレンジアミンテトラ酢酸ジナトリウム塩、エチレンジアミンテトラ酢酸トリナトリウム塩、エチレンジアミンテトラ酢酸テトラナトリウム塩等が挙げられ、特にエチレンジアミンテトラ酢酸テトラナトリウム塩が好ましい。これらは少なすぎると添加による効果が不十分であり、多すぎても上記効果が低下するため、添加量はインク中に0.01~2重量%、好ましくは0.05~1重量%含有させる。

【0025】更に上述した成分以外に必要に応じて公知の添加剤を含有させてもよく、このような添加剤としては、例えば防カビ剤、防腐剤、pH調整剤、キレート剤、酸素吸収剤、防錆剤、消光剤等が挙げられる。

【0026】本発明のインクジェット記録用インクは、インクジェット記録方式のプリンタであればどのような種類のものであっても適用することができる。特にピエゾ方式を用いたインクジェット記録装置において好適に用いることができ、更にピエゾ方式でインクの飛翔電圧を変化させることにより吐出するインク径（インク量）を変化させて階調再現を行うインクジェット記録装置に特に好適に用いることができる。

【0027】以下実施例により本発明を更に詳細に説明する。

【実施例】以下記載の実施例および比較例の成分を混合し、十分に攪拌して溶解させた。得られた攪拌混合物を濾過した後、真空状態で1時間静置して脱泡したインクを調製した。

【0028】実施例 1

cyclic amide and alkanolamine or other amphipathic substance can be added in ink. Especially triethanolamine or other alkanolamine is desirable. If amphipathic substance in ink 0.01 to 5 weight% and preferably 0.1 to 2 wt% it should have contained.

[0023] In addition if in order storage stability of ink for sudden change of temperature improves, to control dot scatter, blend of NaOH and at least 1 kind of NaHCO₃ or Na₂B₄O₇ 0.01 to 2 wt% and preferably 0.05 to 1 wt% should have been added. As for weight ratio of NaOH and NaHCO₃ etc in blend it is undesirable to adjust 1:2 to 1:50 and preferably 1:5 to 1:30.

[0024] In addition in order plugging prevention characteristic of nozzle discharge opening due to the ink and storage stability of ink for environmental change of temperature and humidity to improve, if alkali metal salt of ethylenediamine tetraacetic acid should have been contained. As alkali metal salt of ethylenediamine tetraacetic acid, you can list for example disodium ethylenediamine tetraacetate salt, ethylenediamine tetraacetic acid tri sodium salt and the ethylenediamine tetraacetic acid tetra sodium salt etc, especially ethylenediamine tetraacetic acid tetra sodium salt is desirable. Because as for these when it is too little, effect due to addition is insufficient, it is many and above-mentioned effect decreases, addition quantity 0.01 to 2 wt% and preferably 0.05 to 1 wt% contains in ink.

[0025] Furthermore it is possible to contain according to need known additive other than component which description above is done, as this kind of additive, for example fungicide, the antiseptic, pH adjustment agent, chelator, oxygen scavenger, rust inhibitor and quenching agent etc it can list.

[0026] If inkjet recording ink of this invention is printer of inkjet recording, being something of whichever kind of types, it can apply. Especially, be able to use for ideal in inkjet recording equipment which uses the piezo system, furthermore with piezo system flight voltage of ink changing, you can use ink diameter (amount of ink) which discharges by changing for especially ideal in the inkjet recording equipment which does gradation reproduction.

[0027] This invention furthermore is explained in detail with below Working Example.

[Working Example(s)] It mixed component of Working Example and Comparative Example which is stated below, agitated in the fully and melted. after filtering stirred mixture which is acquired, 1 hour standing doing with vacuum state, it manufactured ink which defoaming is done.

[0028] Working Example 1

組成 組成比 (重量%)	Composition t(%)	composition ratio (w
水 78.4	Water	78.4
ジエチレングリコール 9.5	Diethylene glycol	9.5
ポリエチレングリコール (#400) 6.0	Polyethylene glycol (#400)	6.0
水溶性染料 : 化合物 (3) において $M=Na$ 2.6	Water soluble dye : In compound (3) $M=Na$	2.6
界面活性剤「オルフィン-E1010」(日信化学工業社製) 0.8	Surfactant "olefin-E1010" (Nisshin Chemical Industry Co. Ltd. (DB 69-086-4889) supplied)	0.8
トリエタノールアミン 0.2	Triethanolamine	0.2
$NaHCO_3/NaOH$ (19:1) 0.2	$NaHCO_3/NaOH$ (19:1)	0.2
エチレンジアミンテトラ酢酸テトラナトリウム 0.2	Ethylenediamine tetra acetic acid tetra sodium	0.2
防カビ剤 : 1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン 0.1	Fungicide : 1, 2- benzo isothiazoline- 3- on	0.1
エタノール 2.0	Ethanol	2.0

【0029】実施例 2

組成 組成比 (重量%)	Composition t(%)	composition ratio (w
水 81.2	Water	81.2
ジエチレングリコール 6.0	Diethylene glycol	6.0
トリエチレングリコールブチルエーテル 6.0	Triethylene glycol butyl ether	6.0
ポリエチレングリコール (#300) 4.5	Polyethylene glycol (#300)	4.5
水溶性染料 : 化合物 (3) において $M=Na$ 1.5	Water soluble dye : In compound (3) $M=Na$	1.5
界面活性剤「オルフィン-E1010」(日信化学工業社製) 0.1	Surfactant "olefin-E1010" (Nisshin Chemical Industry Co. Ltd. (DB 69-086-4889) supplied)	0.1

トリエタノールアミン

0.2

NaHCO₃/NaOH (19:1)

0.2

エチレンジアミンテトラ酢酸テトラナトリウム

0.2

防カビ剤: 1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン

0.1

【0030】実施例 3

組成
組成比 (重量%)

水

75.35

ジエチレングリコール

6.5

トリエチレングリコールブチルエーテル

6.5

ポリエチレングリコール (#400)

4.0

水溶性性染料: 化合物 (3) において M=Na

2.5

界面活性剤「オルフィン-E1010」(日信化学工業社製)
4.5

トリエタノールアミン

0.2

Na₂B₄O₇/NaOH (19:1)

0.15

エチレンジアミンテトラ酢酸テトラナトリウム

0.2

防カビ剤: 1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン

0.1

【0031】実施例 4

組成
組成比 (重量%)

水

71.5

ジエチレングリコール

Triethanolamine

0.2

NaHCO₃/NaOH(19:1)

0.2

Ethylenediamine tetra acetic acid tetra sodium

0.2

Fungicide: 1, 2- benzo isothiazoline- 3- on

0.1

[0030] Working Example 3

Composition
composition ratio (w
t%)

Water

75.35

Diethylene glycol

6.5

Triethylene glycol butyl ether

6.5

Polyethylene glycol (#400)

4.0

Water solubility characteristic dye: In compound (3) M=Na
2.5Surfactant "olefin-E1010" (Nisshin Chemical Industry Co. Lt
d. (DB 69-086-4889) supplied) 4.5

Triethanolamine

0.2

Na₂B₄O₇/NaOH(19:1)

0.15

Ethylenediamine tetra acetic acid tetra sodium

0.2

Fungicide: 1, 2- benzo isothiazoline- 3- on

0.1

[0031] Working Example 4

Composition
composition ratio (w
t%)

Water

71.5

Diethylene glycol

10.0

10.0

トリエチレングリコールブチルエーテル
7.0

ポリエチレングリコール (#400)
4.5

水溶性染料 : 化合物 (3) において $M=Na$
2.6

界面活性剤「オルフィン-E1010」(日信化学工業社製)
1.8

トリエタノールアミン
1.0

$NaHCO_3/NaOH$ (19:1)
0.2

エチレンジアミンテトラ酢酸テトラナトリウム
1.3

防カビ剤 : 1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン
0.1

【0032】実施例 5

組成

組成比 (重量%)

水
77.6

ジエチレングリコール
12.0

ポリエチレングリコール (#300)
4.5

水溶性染料 : 化合物 (5) において $M=Na$
2.5

界面活性剤「オルフィン-E1004」(日信化学工業社製)
1.2

トリエタノールアミン
0.2

$NaHCO_3/NaOH$ (19:1)
0.2

エチレンジアミンテトラ酢酸テトラナトリウム
0.2

防カビ剤 :
0.1

Triethylene glycol butyl ether 7.0

Polyethylene glycol (#400) 4.5

Water soluble dye : In compound (3) $M=Na$ 2.6

Surfactant "olefin-E1010" (Nisshin Chemical Industry Co. Ltd. (DB 69-086-4889) supplied) 1.8

Triethanolamine 1.0

$NaHCO_3/NaOH$ (19:1) 0.2

Ethylenediamine tetra acetic acid tetra sodium 1.3

Fungicide : 1,2-benzo isothiazoline-3-on 0.1

[0032] Working Example 5

Composition composition ratio (wt%)

Water 77.6

Diethylene glycol 12.0

Polyethylene glycol (#300) 4.5

Water soluble dye : In compound (5) $M=Na$ 2.5

Surfactant "olefin-E1004" (Nisshin Chemical Industry Co. Ltd. (DB 69-086-4889) supplied) 1.2

Triethanolamine 0.2

$NaHCO_3/NaOH$ (19:1) 0.2

Ethylenediamine tetra acetic acid tetra sodium 0.2

Fungicide : 0.1

イソプロピルアルコール

1.5

【0033】実施例 6

組成
組成比 (重量%)

水

81.7

トリエチレングリコールブチルエーテル

6.5

ポリエチレングリコール (#200)

4.2

水溶性染料 : 化合物 (3) において $M=Na$

4.5

界面活性剤「オルフィン-E1010」(日信化学工業社製)
0.8

トリエタノールアミン

0.2

 $Na_2B_4O_7/NaOH$ (19:1)

0.2

エチレンジアミンテトラ酢酸テトラナトリウム

0.2

防カビ剤 : 1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン

0.1

エタノール

0.8

イソプロピルアルコール

0.8

【0034】実施例 7

組成
組成比 (重量%)

水

81.7

ジエチレングリコール

10.0

ポリエチレングリコール (#400)

4.5

水溶性染料 : 化合物 (3) において $M=Na$

Isopropyl alcohol

1.5

[0033] Working Example 6

Composition
composition ratio (wt%)

Water

81.7

Triethylene glycol butyl ether

6.5

Polyethylene glycol (#200)

4.2

Water soluble dye : In compound (3) $M=Na$

4.5

Surfactant "olefin-E1010" (Nisshin Chemical Industry Co. Ltd. (DB 69-086-4889) supplied) 0.8

Triethanolamine

0.2

 $Na_2B_4O_7/NaOH$ (19:1)

0.2

Ethylenediamine tetra acetic acid tetra sodium

0.2

Fungicide : 1,2-benzo isothiazoline-3-on

0.1

Ethanol

0.8

Isopropyl alcohol

0.8

[0034] Working Example 7

Composition
composition ratio (wt%)

Water

81.7

Diethylene glycol

10.0

Polyethylene glycol (#400)

4.5

Water soluble dye : In compound (3) $M=Na$

2.5

2.5

界面活性剤「オルフィン-E1010」(日信化学工業社製)
0.8

トリエタノールアミン
0.2

$\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{NaOH}$ (19:1)
0.2

防カビ剤: 1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン
0.1

【0035】比較例 1

組成
組成比 (重量%)

水
72.5

ジエチレングリコール
10.0

トリエチレングリコールブチルエーテル
7.0

ポリエチレングリコール (#400)
4.5

酸性染料C.I.45100
2.5

界面活性剤「オルフィン-E1010」(日信化学工業社製)
0.8

トリエタノールアミン
0.2

$\text{NaHCO}_3/\text{NaOH}$ (19:1)
0.2

エチレンジアミンテトラ酢酸テトラナトリウム
0.2

防カビ剤: 1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン
0.1

エタノール
2.0

【0036】比較例 2

組成
組成比 (重量%)

Surfactant "olefin-E1010" (Nisshin Chemical Industry Co. Ltd. (DB 69-086-4889) supplied) 0.8

Triethanolamine 0.2

$\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{NaOH}$ (19:1) 0.2

Fungicide: 1, 2-benzo isothiazoline-3-on 0.1

[0035] Comparative Example 1

Composition composition ratio (wt%)

Water 72.5

Diethylene glycol 10.0

Triethylene glycol butyl ether 7.0

Polyethylene glycol (#400) 4.5

Acidic dye C.I.45100 2.5

Surfactant "olefin-E1010" (Nisshin Chemical Industry Co. Ltd. (DB 69-086-4889) supplied) 0.8

Triethanolamine 0.2

$\text{NaHCO}_3/\text{NaOH}$ (19:1) 0.2

Ethylenediamine tetra acetic acid tetra sodium 0.2

Fungicide: 1, 2-benzo isothiazoline-3-on 0.1

Ethanol 2.0

[0036] Comparative Example 2

Composition composition ratio (wt%)

水 72.4	Water 72.4
ジエチレングリコール 10.0	Diethylene glycol 10.0
トリエチレングリコール 7.0	Triethylene glycol 7.0
ポリエチレングリコール (#400) 4.5	Polyethylene glycol (#400) 4.5
直接染料 C. I. Direct Red 227 2.6	Direct dye C.I. direct Red 227 2.6
界面活性剤「オルフィン-E1010」(日信化学工業社製) 0.8	Surfactant "olefin-E1010" (Nisshin Chemical Industry Co. Ltd. (DB 69-086-4889) supplied) 0.8
トリエタノールアミン 0.2	Triethanolamine 0.2
$\text{NaHCO}_3/\text{NaOH}$ (19:1) 0.2	$\text{NaHCO}_3/\text{NaOH}$ (19:1) 0.2
エチレンジアミンテトラ酢酸テトラナトリウム 0.2	Ethylenediamine tetra acetic acid tetra sodium 0.2
防カビ剤: 1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン 0.1	Fungicide: 1, 2-benzo isothiazoline-3-on 0.1
エタノール 2.0	Ethanol 2.0
【0037】比較例 3	
組成 組成比 (重量%)	Composition composition ratio (wt%)
水 82.7	Water 82.7
ジエチレングリコール 10.0	Diethylene glycol 10.0
ポリエチレングリコール (#400) 4.5	Polyethylene glycol (#400) 4.5
水溶性染料: 化合物 (3) において $\text{M}=\text{Na}$ 2.5	Water soluble dye: In compound (3) $\text{M}=\text{Na}$ 2.5
$\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{NaOH}$ (19:1) 0.2	$\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{NaOH}$ (19:1) 0.2
防カビ剤: 1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン 0.1	Fungicide: 1, 2-benzo isothiazoline-3-on 0.1

【0038】比較例 4

組成
組成比 (重量%)

水

77.0

ジエチレングリコール

10.0

ポリエチレングリコール (#400)

4.5

水溶性染料: 化合物 (3) において $M=Na$

2.5

界面活性剤「ホ[®] リエーテル変成シリコーンオイルTS
F4452」

(東芝シリコーン社製)

5.5

トリエタノールアミン

0.2

 $Ca(OH)_2 / NaOH (19:1)$

0.2

防カビ剤: 1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン

0.1

【0039】得られた実施例及び比較例のインクの25℃における表面張力、粘度およびpH、表面張力および粘度の温度依存性、サーマルショックに対する保存性および印刷後のインクの耐水性および耐光性を調べた。測定方法は以下の通りである:

【0040】1) サーマルショックに対する保存性

ポリエチレン製ボトル内で25℃にて保存しているインクを-20℃および50℃の各温度で1時間ずつ保持したのち25℃に戻す、これを一日3回、1週間繰り返してサーマルショックを与えた。ショックの前後で粘度(25℃)を測定し、その変化率によりインクの性能を以下のようにランク付した。

○: 変化率5%以下、

△: 変化率10%以下 (実用上は問題が無い)、

×: 変化率10%以上 (使用できない)

【0041】2) 耐水性

[0038] Comparative Example 4

Composition
composition ratio (wt%)

Water

77.0

Diethylene glycol

10.0

Polyethylene glycol (#400)

4.5

Water soluble dye: In compound (3) $M=Na$

2.5

Surfactant "polyether modified silicone oil TSF4452"

(Toshiba Silicone Co. Ltd. (DB 69-055-2336) supplied)
5.5

Triethanolamine

0.2

 $Ca(OH)_2 / NaOH (19:1)$

0.2

Fungicide: 1, 2-benzo isothiazoline-3-on

0.1

【0039】 Temperature dependence of surface tension, viscosity and pH, surface tension and the viscosity in 25 °C of ink of Working Example and Comparative Example which it acquires, the water resistance and light resistance of ink after storage property and printing for the thermal shock were inspected. measurement method is as follows:

【0040】 1) it confronts thermal shock storage property

Ink which inside polyethylene bottle is retained with 25 °C at a time the 1 hour after keeping, is reset to 25 °C with each temperature of the -20 °C and 50 °C, this one day 3 time, 1 week thermal shock was given over again. It measured viscosity (25 °C) at front and back of shock, with change ratio the performance of ink like below rank it attached.

○: Change ratio 5 % or lower,

△: Change ratio 10 % or lower (In regard to utility there is not a problem.),

X: Change ratio 10 % or higher (You cannot use.)

【0041】 2) water resistance

エプソン社製インクジェットプリンターMJ-500のインクカートリッジにインクを充填し、エプソン社製SF紙に印字した。印字は5×5mm面積に色ベタ印字し、24時間自然乾燥後、純水中に10分間浸した。取り出した後更に自然乾燥して、試験前後の濃度変化率をサクラデンスイトメーターPDA65を用いて測定算出した。変化率によるインクの評価基準は1)と同じである。

【0042】3) 耐光性

印字物をASTM D795 (アメリカ材料試験法)に規定した太陽灯下に200時間照射し、照射前後の印字物の濃度変化を測定した。濃度の変化率による評価基準は1)と同じである。

【0043】4) 温度依存性

インクの5℃から35℃まで変化したときの表面張力および粘度の変化の程度。インクの温度依存性を表面張力および粘度の変化率により1)と同様にランク付した。以上の各評価項目において、△を実用上問題なしとしたのは、2値印字の場合であり、特にドット径を小さくしたり、更にドット径を可変にして階調印字するような場合は事実上不都合が出る。結果を表1および表2に示す。

【0044】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
表面張力 (dyne/cm; 25℃)	35.5	49.5	29.6	36.0	31.3	36.8	39.5
粘度 (cp; 25℃)	2.3	2.6	3.8	2.1	2.2	2.2	1.8
pH (25℃)	8.4	7.6	9.3	8.4	8.5	8.6	7.8
保存性	○	○	○	○	○	○	△
耐水性	○	○	○	○	○	○	○
耐光性	○	○	○	○	○	○	○
温度	表面張力	○	○	△	○	○	○
依存性		○	○	○	○	○	○

【0045】

In ink cartridge of Epson supplied ink jet printer MJ-500 ink it was filled, printed in the Epson supplied SF paper. It printed in 5 X 5 mm surface area color screen tint printing, 10 min soaked after the 24 hours natural drying and in pure water. After removing, furthermore natural drying doing, it measured calculated the concentration change ratio of before and after test making use of cherry tree densitometer PDA65. evaluation criteria of ink due to change ratio 1) with is same.

[0042] 3) light resistance

200 hour it irradiated under sun lamp which stipulates printed character in the ASTM D795 (America material test method) measured density variation of printed character of lighting front and back. evaluation standard due to change ratio of density 1) with is same.

[0043] 4) temperature dependence

When changing from 5 °C of ink to 35 °C, extent of the surface tension and viscosity change. 1) with rank it attached in same way temperature dependence of the ink with surface tension and viscosity change ratio. In each analysis item above, in regard to utility what it makes theno problems is, in case of 2 planting printing makes especially dot diameter small, gradated printing does furthermore with dot diameter as variable is, kind of when, undesirable comes out in fact. result is shown in Table 1 and Table 2.

[0044]

[Table 1]

[0045]

【表 2】

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
表面張力 (dyne/cm : 25℃)		31.4	31.4	42.7	35.5
粘度 (cp : 25℃)		2.9	2.8	1.6	2.4
pH (25℃)		8.6	8.3	7.2	8.5
保存性		○	○	×	×
耐水性		×	×	○	○
耐光性		△	△	○	△
温度	表面張力	○	○	×	○
依存性	粘度	○	○	×	△

【0046】

【発明の効果】本発明のインクは、印字物の耐水性および耐光性が優れ、またインクが通常使用される温度である5℃～35℃の間で物性がほとんど変わらないため、極めて品質の高い印刷が可能である。

[Table 2]

[0046]

[Effects of the Invention] As for ink of this invention, water resistance and light resistance of printed character are superior, because property does not change for most part between 5 °C to 35 °C which is a temperature where in addition ink is usually used, printing where quite quality is high is possible.